

# 明 細 書

## オレフィンの重合方法

Jc971 U.S. PTO  
09/818915  
03/28/01

### 技術分野

本発明は、エチレン、プロピレン等のオレフィンの重合方法に関する。  
詳しくは、気相重合器を含む多段重合装置でオレフィンを重合する際に、  
その気相重合器内のガス組成の調整が容易な重合方法に関するものである。

### 背景技術

従来、エチレン、プロピレンを代表とするオレフィン類の工業的重合方法の中で、触媒の活性向上を活かした脱灰工程（触媒残査の除去）を不要とする気相重合法が注目されてきた。

しかし、気相重合法では、連続多段式に重合しようとするれば前段の重合器内のガス組成がそのまま後段の重合器内のガス組成に影響を与えることから、後段のガス組成の調整が大きな負担になる場合がある。

例えば分子量分布の広いポリマーを得ようとするれば、通常、前段で低分子量品をつくり、後段でそれを使って更に高分子量化する。その前段の重合では分子量調整剤としての水素ガスを高濃度で使用するが、後段の重合では逆に水素ガスを低濃度で使用するため、前段で得たポリマーを後段に移動させる際に随伴する水素ガスを大幅に削減する必要がある。

また、エチレン-プロピレン等共重合品を得る場合にも、各段の重合器内のガス組成を調整する必要がある。

そこで、後段の気相重合器内のガス組成の調整方法について幾つかの

方法が提案されてきた。たとえば、前段の重合器からの随伴ガス中に含まれる水素ガス（分子量調整剤）の濃度を調整するために、前段重合器と後段重合器の間に中間受け器（バージベッセル）を設けて、前段重合器からの随伴ガスを除去して、ポリマーだけ後段重合器に移動させる方法（特開昭59-23001号公報）、更には前記中間受け器で、不活性ガスで随伴ガスを希釈し、予め水素ガス濃度を下げたポリマーを後段重合器に移動させる方法（特開昭57-65703号公報）、前記中間受け器をガス槽とパウダー槽とで構成し、各槽間に設けられたバルブの開閉操作により、随伴ガスを除去し、後段重合器から循環する加圧ガスでパウダー槽中のポリマーを後段重合器に移動させる方法（特開平7-118342号公報）がある。しかし、これらの方法は、中間受け器の設置を必要とし、バルブ制御が複雑になるなど必ずしも充分な方法ではない。

#### 発明の開示

本発明は、後段に気相重合器を含む多段重合装置でオレフィンを重合する際に、その気相重合器内のガス組成の調整が容易であり、目標とする組成の重合物を安定して得ることのできるオレフィンの重合方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題について鋭意研究した結果、後段の気相重合器内のガスを取り出し、加圧、冷却して一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を気相重合器に戻す方法をとることにより、気相重合器内のガス組成の調整と、気相重合器内の温度調節（重合熱の除去）が共に可能になることを見出し、この知見に基づいて以下に示す本発明を完成した。

（1）オレフィンの連続多段重合方法において、直列に配置された複数

の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器とし、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするオレフィンの重合方法。

(2) オレフィンの連続多段重合方法において、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器とし、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、液体を前記気相重合器に戻し、ガスはさらに加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするオレフィンの重合方法。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例（重合器内ガスからの軽質ガス分離を一段で行う場合）を示すプロセス・フローチャートであり、図2は、本発明の一実施例（重合器内ガスからの軽質ガス分離を二段で行う場合）を示すプロセス・フローチャートである。符号については、つぎのとおりである。

- 1：プロピレン供給ライン
- 2：チタン触媒供給ライン
- 3：水素供給ライン
- 4：有機アルミニウム化合物触媒供給ライン
- 5：電子供与体触媒供給ライン
- 6：第一重合器
- 7：パウダー移送ライン

- 8 : 第二重合器
- 9 : パウダー移送ライン
- 10 : 循環ガス
- 11 : フィルタ
- 12 : コンプレッサー
- 13 : 第一熱交換器
- 14 : 系外へのガス抜き出しライン
- 15 : 第一セパレーター
- 16 : 第一セパレーターからの液
- 17 : エチレン
- 18 : プロピレン
- 19 : 第一セパレーターからのガス
- 20 : 第二熱交換器
- 21 : 第二セパレーター
- 22 : 第二セパレーターからの液

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

##### 〔A〕対象とする連続式多段重合方法

本発明によるオレフィンの重合方法は、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、4-メチルペンテンー1等のオレフィンの単独重合若しくは共重合、又はオレフィンと他のモノマーとの共重合に用いることができる。

本発明によるオレフィンの重合方法においては、通常、重合触媒を用いるが、用いる触媒としては、オレフィン重合に用いられる触媒であればよく、例えば一般的なチーグラ系固体触媒を用いることができる。

一般的なチーグラ系固体触媒としては、チタン化合物、有機アルミ、電子供与体からなり、チタン化合物としては例えば四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等ハロゲン化チタンを挙げることができ、又、有機アルミとしてはトリメチルアルミ、トリエチルアルミ等アルキルアルミを挙げることができる。更に、電子供与体としては、立体規則性、分子量、分子量分布などを調整するためにテトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン等有機シラン化合物を挙げることができる。

本発明の対象とする重合方法は、直列に配置された複数の重合器（通常、2～10基程度）を用いて多段連続式で行い、二基目以降の重合器のうち少なくとも一基が気相重合器である重合方法である。すなわち、重合装置としては、二基目以降の重合器のうち少なくとも一基が気相重合器であれば、気相重合器のみを多段につなげた重合装置でもよく、また、気相重合器と液相重合器を組み合わせ多段につなげた重合装置でもよい。

ここで、気相重合器とは、通常、触媒を含むモノマーガスを気相状態で重合させるための重合器であり、器内は得られたポリマー粉状物とモノマーガスが共存した状態にある。この重合器にも各種の型があり、代表的なものとして、攪拌式気相重合器や流動床式気相重合器が挙げられる。

また、液相重合器は、一般的には液相状態で重合させる重合器であり、原料モノマーが単独で、或いは溶媒（例えば、*n*-ヘプタン、ヘキサン等のパラフィン系溶剤）を含んで液化しており、予備重合等された触媒を内包したポリマーがスラリー化されて液相中に存在した状態にある。この重合器としては、ループ式バルク重合器や攪拌式スラリー重合器が挙げられる。

なお、気相重合器と液相重合器を組み合わせて用いる重合装置においては、各重合器の相状態が異なるため、各重合器間には相変換のための気化装置或いは液化装置が必要となる。

以下に、本発明の対象とする重合方法における重合器の配列例を、二段重合、三段重合、四段重合以上の場合について示す。ただし、「気」は気相重合器、「液」は液相重合器の略であり、ハイフン「-」は接続を意味する。

(1) 二段重合

気-気、液-気

(2) 三段重合

気-気-気、液-気-気、気-液-気、液-液-気、

気-気-液、液-気-液

(3) 四段重合以上

前段（四段重合であれば、三段重合を指し、七段重合であれば、六段重合を指す。）の組み合わせ例の最終配置に「気」又は「液」を付加する。

〔B〕気相重合器内のガス組成の調製方法

本発明は、上述したように、直列に配置された複数の重合器を用いてオレフィンの重合を多段連続式で行い、二基目以降の重合器のうち少なくとも一基が気相重合器である重合方法を対象とする。この気相重合器においては、重合体の分子量分布の調整のために、あるいは複数種のモノマーの重合比をコントロールするために、更には各成分の分子量をコントロールするために、重合器内のガス組成を調整する必要がある。本発明は、前段の重合器から移行してきたガスがこの気相重合器にとって好ましい組成でない場合においても、これを容易に調整することのできる方法を提供するものである。

本発明はこのガス組成の調整を、気相重合器内のガスを取り出し、加圧及び／又は冷却して一部（重質分）を液化することにより軽質ガスを分離し、軽質ガスの少なくとも一部を系外に抜き出すことによって行うものである。より具体的には、この軽質ガスの分離を一段で行う方法と、二段で行う方法がある。

#### （１）重合器内ガスからの軽質ガス分離を一段で行う方法

本発明の第一の発明は、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器であるオレフィンの連続多段重合方法において、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするものである。

ここにおいて、気相重合器内から取り出されるガスが多成分ガスであることは、重合されるモノマーが多成分であること、あるいは、モノマーの他に分子量調節剤としての水素等を含んでいること等を意味する。この多成分ガスが液化されるときは、重質のガスが優先的に液化されるので、残りのガスは軽質分の割合が高く、これを少なくとも一部系外に排出して、残りのガスと液体を元の重合器内に戻す（循環させる）ことにより、重合器内のガス組成を重質化することが可能となる。

なお、気相重合器内からのガスの取り出しは、重合器の上部から行うのが好ましい。攪拌式気相重合器、又は流動層式気相重合器にしても気相重合器内は、通常、上部の20～30%を主としてガスが占め、その下部は主として重合したパウダーが占めるからである。

気相重合器内から取り出されたガスは、一部液化されて再び元の重合器に戻り器内で蒸発するので、その蒸発潜熱を重合器内で発生する反応熱の除去に用いることができる。すなわち、本発明によれば、器内のガ

ス組成の調整とともに、器内の温度調節も可能である。

更に、本発明の具体例をプロセス・フローを示す図1で、説明する。

なお、図1では、第一重合器、第二重合器という名称を用いているが、複数の重合器が直列に配置されている中であって、それぞれ最初と二番目の重合器という意味に限らず、隣接する重合器の前段と後段の関係をも表す。又、説明の都合上、第一、二重合器は、共に気相重合器としている。

第一重合器(6)にプロピレン(1)、触媒(2)、水素(3)、有機アルミニウム化合物(4)、電子供与体(5)を供給しプロピレンの単独重合を行わせる。続いてパウダー移送ライン(7)を用いてパウダー及び同伴ガスを第二重合器(8)へ供給し、第二重合器(8)においてプロピレン-エチレンの共重合を行わせる。第二重合器(8)で生成したパウダーは同伴ガスと共にパウダー移送ライン(9)を用いて系外に取り出される。第二重合器(8)において冷却の目的で用いられる循環ガス(10)はコンプレッサー(12)で加圧され、気液混相流となるまで第一熱交換器(13)で冷却される。第一セパレーター(15)でその気液混相流からガスをガス抜き出しライン(14)を用いて軽質分を抜き出し、残りの成分(第一セパレーター液(16))は反応熱の除熱のために重合器へ循環させる。第一セパレーター液(16)には第二重合器(8)での共重合体生産に必要とされるエチレン(17)及びプロピレン(18)が供給される。

## (2) 重合器内ガスからの軽質ガス分離を二段で行う方法

本発明の第二の発明は、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器であるオレフィンの連続多段重合方法において、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、液体を前記気相重合器に戻



し、ガスはさらに加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするものである。

すなわち、基本的な原理は第一の発明と同様であるが、重合器内ガスからの軽質ガス分離を二段で行うものである。

この第二の発明は、軽質ガスのカット性能をより高めた（系外抜き出しガス中の軽質ガスの割合が高い）方法で、少ない固定設備で安定した運転が可能な最も実利にかなう方法である。従って、条件に応じて、必要な場合には、この軽質ガスの成分ごとにカット性能をより高めるために、更に三段階分離、四段階分離等或いは蒸留塔による高次の分離方法も用いることができる。

更に、本発明の具体例をプロセス・フローを示す図2で、説明する。

第一重合器（6）にプロピレン（1）、触媒（2）、水素（3）、有機アルミニウム化合物（4）、電子供与体（5）を供給し、プロピレンの単独重合を行わせる。続いてパウダー移送ライン（7）を用いてパウダー及び同伴ガスを第二重合器（8）へ供給し、第二重合器（8）においてプロピレン－エチレンの共重合を行わせる。第二重合器（8）で生成したパウダーは、同伴ガスと共にパウダー移送ライン（9）を用いて系外に取り出される。第二重合器（8）において冷却の目的で用いられる循環ガス（10）は、コンプレッサー（12）で加圧し、気液混相流となるまで第一熱交換器（13）で冷却される。第一セパレーター（15）で、その気液混相流からガス（第一セパレーターからのガス（19））を抜き出し、残りの成分（第一セパレーター液（16））は反応熱の除熱のために重合器へ循環させる。第一セパレーターガス（19）は第二熱交換器（20）によって気液混相流になるまでさらに冷却され、第二セパレータ（21）でその気液混相流からガスをガス抜き出しライン（1

4) を用いて抜き出し、残りの成分（第二セパレーター液（22））は反応熱の除熱のために重合器へ循環させる。第二セパレーター液（22）には、第二重合器（8）での共重合体生産に必要とされるエチレン（17）及びプロピレン（18）が供給される。

#### 〔C〕 本発明の適用例

次に、本発明によるオレフィン重合方法のいくつかの適用例を示す。

##### 1) 二段重合の例

・ 第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレン単独重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・ 第一重合器：低分子量のエチレン単独重合体、第二重合器：高分子量のエチレン単独重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・ 第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレンーエチレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・ 第一重合器：低分子量のエチレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレンーエチレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・ 第一重合器：プロピレン単独重合体、第二重合器：プロピレンー1-ブテン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内プロピレン濃度よりもプロピレン濃度が高いガスをガス抜

き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレンー1-ヘキセン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のエチレンープロピレン共重合体、第二重合器：高分子量のエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレンープロピレン共重合体、第二重合器：第一重合器で生成される共重合体よりもプロピレン含有量が高いエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスをガス抜き出しラインより抜き出す。

第一重合器から同伴されるガス及び／または液の内、第二重合器内で比較的軽質なものが必要以上に第二重合器へ供給される場合に適用される。

## 2) 三段重合の例

・第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレン単独重合体、第三重合器：第二重合器よりも高分子量のプロピレン単独重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系の

ガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のエチレン単独重合体、第二重合器：高分子量のエチレン単独重合体、第三重合器：第二重合器よりも高分子量のエチレン単独重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレン単独重合体、第三重合器：エチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のエチレン単独重合体、第二重合器：高分子量のエチレン単独重合体、第三重合器：エチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレン単独重合体、第三重合器：プロピレンー1-ブテン共重合

体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内プロピレン濃度よりもプロピレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：低分子量のプロピレン単独重合体、第二重合器：高分子量のプロピレン単独重合体、第三重合器：プロピレン-1-ブテン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：プロピレン単独重合体、第二重合器：エチレン-プロピレン共重合体、第三重合器：第二重合器で生成される共重合体よりもプロピレン含有量が高いエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレン-プロピレン共重合体、第三重合器：第二重合器で生成される共重合体よりもプロピレン含有量が高いエチレン-プロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合、

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレンープロピレン共重合体、第三重合器：第二重合器で生成される共重合体よりもプロピレン含有量が高いエチレンープロピレン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレンー1-ヘキセン共重合体、第三重合器：第二重合器で生成される共重合体よりも1-ヘキセン含有量が高いエチレンー1-ヘキセン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内水素濃度よりも水素濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

・第一重合器：エチレン単独重合体、第二重合器：エチレンー1-ヘキセン共重合体、第三重合器：第二重合器で生成される共重合体よりも1-ヘキセン含有量が高いエチレンー1-ヘキセン共重合体をそれぞれ生産する場合

第二重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第二重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第三重合器内エチレン濃度よりもエチレン濃度が高いガスを第三重合器循環系のガス抜き出しラインより抜き出す。

第一重合器から同伴されるガス及び／または液の内、第二重合器内で比較的軽質なものが必要以上に第二重合器へ供給され、かつ第二重合器から同伴されるガス及び／または液の内、第三重合器内で比較的軽質なものが必要以上に第三重合器へ供給される場合に適用される。

本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

〔実施例 1〕

図 1 に示すような装置を用いて、第一重合器 (6) で低分子量のプロピレン単独重合体を、第二重合器 (8) で高分子量のプロピレン-エチレン共重合体を製造することにより、共重合部  $\eta$  (極限粘度) の高いプロピレン-エチレン共重合体を得る。容量 200 リットルの重合器を用い、触媒としては、四塩化チタンのマグネシウム担持型触媒をチタンの g 数に換算して、約 0.04 g/Hr で触媒供給ライン (2) を用いてプロピレン 37.5 kg/Hr と共に第一重合器 (6) へ供給した。有機アルミニウム化合物触媒成分としてはトリエチルアルミニウムを、電子供与体触媒成分としてはジシクロペンチルジメトキシシランを、両者の供給 mol 比が 4 : 1 となるようにそれぞれ触媒供給ライン (4)、(5) を用いて連続的に第一重合器 (6) へ供給した。第一重合器 (6) へは、分子量調節剤として水素ガスを供給ライン (3) を用いて 1800 リットル/Hr で供給した。

第一重合器 (6) は重合圧力  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、重合温度  $80^\circ\text{C}$  の条件で重合を行った。同伴ガスとパウダーは移送ライン (7) によって第二重合器 (8) へ移送される。第二重合器 (8) は重合圧力  $16.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、重合温度  $60^\circ\text{C}$  であり、第二重合器 (8) へは触媒成分の供給は行わず、共重合体を得るためにエチレンを  $5.1 \text{ kg/Hr}$  で供給した。コンプレッサー (12) では循環ガスを  $19.7 \text{ kg}$

／ $\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ まで昇圧した。第一熱交換器（13）は第一セパレーター（15）内温度が $-20^\circ\text{C}$ となるようにコントロールした。ガス抜き出しライン（14）からは $1.02 \text{ kg} / \text{Hr}$ でガスを抜き出した。第一重合器内の水素のmol濃度は8.9%、第二重合器内の水素とエチレンのmol濃度はそれぞれ2.0%、40.1%であった。上記の二段重合の結果、第二重合器よりホモ部 $\eta$ （極限粘度）が1.1デシリットル／g、共重合部 $\eta$ （極限粘度）が4.5デシリットル／gで、共重合部中のエチレン濃度が45%のプロピレンーエチレン共重合体が35.3  $\text{kg} / \text{Hr}$ の割合で生成した。

これらの結果を表1に示す。

なお、極限粘度 $[\eta]$ （デシリットル／g）の測定方法は、 $135^\circ\text{C}$ のデカリン中で測定したものである。

#### 〔実施例2〕

図2に示すような装置を用いて、第一重合器（6）で低分子量のプロピレン単独重合体を、第二重合器（8）で高分子量のプロピレンーエチレン共重合体を製造することにより、共重合部 $\eta$ （極限粘度）の高いプロピレンーエチレン共重合体を得る。図2に示すような容量200リットルの重合器を用い、触媒としては、四塩化チタンのマグネシウム担持型触媒をチタンのg数に換算して、約 $0.04 \text{ g} / \text{Hr}$ で触媒供給ライン（2）を用いてプロピレン $37.5 \text{ kg} / \text{Hr}$ と共に第一重合器（6）へ供給した。

有機アルミニウム化合物触媒成分としてはトリエチルアルミニウムを、電子供与体触媒成分としてはジシクロペンチルジメトキシシランを、両者の供給mol比が4：1となるようにそれぞれ触媒供給ライン（4）、（5）を用いて連続的に第一重合器（6）へ供給した。第一重合器（6）



へは、分子量調節剤として水素ガスを供給ライン（３）を用いて１８０  
０リットル／Ｈｒで供給した。

第一重合器（６）は重合圧力３０ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>・Ｇ、重合温度８０℃  
の条件で重合を行った、同伴ガスとパウダーは移送ライン（７）によっ  
て第二重合器（８）へ移送される。第二重合器（８）は重合圧力１６．  
０ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>・Ｇ、重合温度６０℃であり、第二重合器（８）へは触  
媒成分の供給は行わず、共重合体を得るためにエチレンを８．０ｋｇ／  
Ｈｒで供給した。コンプレッサー（１２）では循環ガスを１９．７ｋｇ  
／ｃｍ<sup>２</sup>・Ｇまで昇圧した。第一熱交換器（１３）は第一セパレーター  
（１５）内温度が１０℃となるようにコントロールした。第二熱交換器  
（２０）は第二セパレーター（２１）内温度が－１０℃となるようにコ  
ントロールした。ガス抜き出しライン（１４）からは５．７４ｋｇ／Ｈ  
ｒでガスを抜き出した。第一重合器（６）内の水素のｍｏｌ濃度は９．  
０％、第二重合器（８）内の水素とエチレンのｍｏｌ濃度はそれぞれ１．  
３％、４０．０％であった。上記の二段重合の結果、第二重合器よりホ  
モ部 $\eta$ （極限粘度）が１．１デシリットル／ｇ、共重合部 $\eta$ （極限粘度）  
が５．１デシリットル／ｇで、共重合部中のエチレン濃度が４５％のプ  
ロピレン－エチレン共重合体が３５．５ｋｇ／Ｈｒの割合で生成した。

これらの結果を表１に示す。

#### 〔比較例１〕

図１に示すような装置を用いて、第一重合器（６）で低分子量のプロ  
ピレン単独重合体を、第二重合器（８）で高分子量のプロピレン－エチ  
レン共重合体を製造することにより、共重合部 $\eta$ （極限粘度）の高いプ  
ロピレン－エチレン共重合体を得る。図１に示すような容量２００リッ

トルの重合器を用い、触媒としては、四塩化チタンのマグネシウム担持型触媒をチタンの g 数に換算して、約  $0.04 \text{ g/Hr}$  で触媒供給ライン (2) を用いてプロピレン  $37.5 \text{ kg/Hr}$  と共に第一重合器 (6) へ供給した。

有機アルミニウム化合物触媒成分としてはトリエチルアルミニウムを、電子供与体触媒成分としてはジシクロペンチルジメトキシシランを、両者の供給 mol 比が 4 : 1 となるようにそれぞれ触媒供給ライン (4)、(5) を用いて連続的に第一重合器 (6) へ供給した。第一重合器 (6) へは、分子量調節剤として水素ガスをライン (3) を用いて  $1800 \text{ リットル/Hr}$  で供給した。

第一重合器 (6) は重合圧力  $30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、重合温度  $80^\circ\text{C}$  の条件で重合を行った、同伴ガスとパウダーはライン 7 によって第二重合器 (8) へ移送される。第二重合器 (8) は重合圧力  $16.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、重合温度  $60^\circ\text{C}$  であり、第二重合器 (8) へは触媒成分の供給は行わず、共重合体を得るためにエチレンを  $4.8 \text{ kg/Hr}$  で供給した。コンプレッサー (12) では循環ガスを  $19.7 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  まで昇圧した。第一熱交換器 (13) は第一セパレーター (15) 内温度が  $-20^\circ\text{C}$  となるようにコントロールした。ガス抜き出しライン (14) からはガスを抜き出さなかった。第一重合器 (6) 内の水素の mol 濃度は 9.0%、第二重合器 (8) 内の水素とエチレンの mol 濃度はそれぞれ 8.4%、40.0% であった。上記の二段重合の結果、第二重合器 (8) よりホモ部  $\eta$  (極限粘度) が  $1.1 \text{ デシリットル/g}$ 、共重合部  $\eta$  (極限粘度) が  $2.5 \text{ デシリットル/g}$  で、共重合部中のエチレン濃度が 45% のプロピレン-エチレン共重合体が  $35.3 \text{ kg/Hr}$  の割合で生成した。第二重合器 (8) 内の水素の濃度は第二重合器

(8) に水素を供給しなかったのにも関わらず、第一重合器 (6) の水素の濃度の影響を受けて実施例 1、2 よりもかなり高い値となった。

これらの結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
第一重合器水素濃度 (mol %)	8.9	9.0	9.0
第二重合器水素濃度 (mol %)	2.0	1.3	8.4
第二重合器エチレン濃度 (mol %)	40.1	40.0	40.0
生成ポリマー			
ホモ部 η / 共重合部 η	1.1/4.5	1.1/5.1	1.1/2.5
共重合部エチレン濃度 (mol %)	45.0	45.0	45.0

#### 産業上の利用分野

以上に述べたように、本発明によれば、気相重合器内のガス組成の調整が容易にしかも安定して行われ、その結果、所期の分子量分布や組成比のポリマーが得られる。

## 請 求 の 範 囲

1. オレフィンの連続多段重合方法において、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器とし、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするオレフィンの重合方法
2. オレフィンの連続多段重合方法において、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器とし、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、液体を前記気相重合器に戻し、ガスはさらに加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 要 約 書

本発明は、後段に気相重合器を含む多段重合装置でオレフィンを重合する際に、その気相重合器内のガス組成の調整が容易であり、目標とする組成の重合物を安定して得ることのできるオレフィンの重合方法に関するものであり、オレフィンの連続多段重合方法において、直列に配置された複数の重合器を用い、そのうち二基目以降の少なくとも一基は気相重合器とし、前記気相重合器内から多成分ガスを取り出して加圧及び／又は冷却により一部液化した後、少なくとも一部のガスを系外に抜き出し、残りのガスと液体を前記気相重合器に戻すことを特徴とするオレフィンの重合方法である。